

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-306240

(43)Date of publication of application : 28.11.1997

(51)Int.Cl.

H01B 1/22
H05K 1/09

(21)Application number : 08-150105

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 20.05.1996

(72)Inventor : AOKI TAKAO
TACHIKA HIROSHI
SHINOHARA KAZUHIRO

(54) CONDUCTIVE PASTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a circuit material with its good fine pattern printing property and bending resistance in a membrane circuit and with its low resistance by means of a conductive paste using conductive powder mainly containing silver powder.

SOLUTION: As a conductive powder, a silver powder of which a primary particle of 0.1 to 5 μ m in particle size μ is coagulated three-dimensionally and a secondary particle of 1 to 20 μ m in particle size is obtained is mainly used. In addition, as a bond, a copolymer polyester resin of 3000 or more in average molecules or the like is employed. Further, a curing agent, mainly polyol is used in combination as required. In this case, a mixture ratio of bond and curing agent is 100/0 to 50/50 in weight rate. In addition, a solvent may be employed as required. There is no particular limitation to type of solvent, however, in the case of performing screen printing or the like, high bonding point solvent such as ethyl carbitol acetate is preferable. Thus, a circuit material with its good connector insertion and removal resistance and blocking resistance can be obtained.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-306240

(43) 公開日 平成9年(1997)11月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/22			H 0 1 B 1/22	A
H 0 5 K 1/09			H 0 5 K 1/09	A

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平8-150105

(22) 出願日 平成8年(1996)5月20日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 青木 孝男

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 田近 弘

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 篠原 和浩

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 導電性ペースト

(57) 【要約】

【課題】 メンブレン回路において、ファインパターンの印刷性と耐屈曲性の良好な回路材料を提供する。

【解決手段】 粒子径0.1～5 μ mの1次粒子が3次元状につながって形成された粒子径1～20 μ mの2次粒子の銀粉を主体とする導電粉と数平均分子量が3,000以上の結合剤、必要によりこれに反応しうる硬化剤および溶剤からなる導電性ペースト。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒子径0.1～5 μm の1次粒子が3次元状につながって形成された粒子径1～20 μm の2次粒子の銀粉を主体とする導電粉(A)、数平均分子量が3,000以上の結合剤(B)、これと反応し得る硬化剤(C)および溶剤(D)を主成分とする硬化後に金属めっきをしない導電性ペーストであって、(A)／(B)＋(C)が60／40～95／5(重量比)かつ(B)／(C)が100／0～50／50(重量比)であることを特徴とする導電性ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は導電性ペーストに関するものであり、さらに詳しくは導電性ペーストをフィルムまたは基板上に塗布または印刷、硬化することにより導電性を与え、回路を形成したり、電子部品の端子やリード線の接着を行ったり、電子装置を電磁波障害(EMI)から保護することに利用する導電性ペーストに関わるものであり、特に高い導電性と耐屈曲性、ファインパターン印刷性の要求される回路用に適した導電性ペーストに関し、印刷または塗布、硬化後に金属めっきしない用途の導電性ペーストである。

【0002】

【従来の技術】PETフィルムなどに導電性ペーストを印刷したメンブレン回路は低コストで軽量であり、キーボードやスイッチなどに広く使用されている。しかしながら、年々要求特性は厳しくなっており、従来以上の高度の耐屈曲性やコネクタ使用時の耐挿抜性、耐ブロッキング性、よりファインパターンの印刷性などが要求されているが、従来技術では耐屈曲性が充分ではなく、さらには耐屈曲性と耐コネクタ挿抜性、耐コネクタブロッキング性を両立するものはなく、また、ファインパターンの印刷性も不充分であり改良が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】公知の導電性ペーストとしては特開昭59-206459号公報がある。このものは、公知のフレーク状(りん片状)または球状の銀粉とポリブタジエン系樹脂とブロック化イソシアネート化合物を結合剤に使用したメンブレン回路用の銀ペーストであるが、耐屈曲性を出すためにかなり軟質の結合剤を使用しており、耐コネクタ挿抜性、耐コネクタブロッキング性が不良である。また、耐屈曲性もフレーク状または球状の銀粉を使用しているため、それほど良好ではない。また、特開平1-159906号公報ではフレーク状(りん片状)銀粉と共重合ポリエステル樹脂とブロック化イソシアネート化合物を結合剤に使用した銀ペーストが知られているが、銀粉にフレークを用いているため、ファインパターンの印刷性が不充分であり、また、耐屈曲性を得るためにはかなり軟質な共重合ポリエ

ステルを結合剤に使用する必要があり、耐コネクタ挿抜性、耐コネクタブロッキング性が不良である。この場合もフレーク状銀粉を使用しており耐屈曲性は必ずしも充分ではなく、繰り返し屈曲使用されるなど高度の耐屈曲性が要求される用途には充分ではない。

【0004】

【課題を解決するための手段】このような問題を解決するために、鋭意検討した結果、粒子径0.1～5 μm の1次粒子が3次元状につながって形成された粒子径1～20 μm の2次粒子の銀粉を主体とする導電粉を使用することにより、驚くべきことに低抵抗で著しく耐屈曲性が向上し、さらにはファインパターンの印刷性に優れることを見いだし、本発明に到達した。また、この導電粉を用いることにより、ファインパターンの印刷性に優れ、通常ポリマー型導電性ペーストに使用されるフレーク状銀粉と比較して耐コネクタ挿抜性、耐コネクタブロッキング性が改善され、さらには硬質な結合剤を用いた場合でも、良好な耐屈曲性を得られる。このため、耐屈曲性と耐コネクタ挿抜性や耐コネクタブロッキング性が両立できる。さらに、ブロック化イソシアネート化合物などの硬化剤を配合しない場合においても良好な耐屈曲性を得られるため、従来技術より低温速硬化が可能となる。すなわち、本発明は粒子径0.1～5 μm の1次粒子が3次元状につながって形成された粒子径1～20 μm の2次粒子の銀粉を主体とする導電粉

(A)、数平均分子量が3,000以上の結合剤

(B)、これと反応し得る硬化剤(C)および溶剤

(D)を主成分とする硬化後に金属めっきをしない導電性ペーストであって、(A)／(B)＋(C)が60／40～95／5(重量比)かつ(B)／(C)が100／0～50／50(重量比)であることを特徴とする導電性ペーストである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明に使用する導電粉(A)は図1～3に示したような粒子径が0.1～5 μm 、好ましくは0.2～1 μm の銀の1次粒子が3次元状に凝集して1～20 μm 、好ましくは2～10 μm の2次粒子を主体とするものである。すなわち、図1～3は本発明で用いる導電粉の主体をなす銀粒子の電子顕微鏡写真であり、それぞれ図1は1200倍、図2は3200倍、図3は8000倍の写真である。この銀粉の形状は特開平1-159906号公報などに記載された電解銀などに見られる公知の樹枝状(デンドライト状)の形状とは全く異なるものである。この銀粉の好ましい比表面積は1.0～2.0 m^2/g 、さらに好ましくは1.3～1.8 m^2/g である。驚くべきことに、この形状の銀粉を使用することにより、ファインパターンの印刷性に優れ、低抵抗で著しく良好な耐屈曲性を得られる。

【0006】公知のフレーク状銀粉では比較的良好な抵抗は得られるが、ファインパターンの印刷性が不充分

であり、また、耐屈曲性がそれほど良好ではないため、良好な耐屈曲性を得るためには前述したように軟質な結合剤とブロック化イソシアネートを硬化剤に使用する必要があり、耐コネクター挿抜性、耐コネクターブロッキング性の両立が困難である。また、熱硬化タイプであるため、熱可塑タイプと比較して硬化性にも劣る。前述した公知の樹枝状（デンドライト状）銀粉はペースト粘度、揺変度が高くなり印刷性の面から好ましくなく、耐屈曲性も不良である。球状銀粉では比抵抗が著しく高くなり好ましくない。

【0007】本発明に使用する導電粉（A）としては、特性を低下しない範囲で公知のフレーク状銀粉、球状銀粉、樹枝状銀粉、グラファイト粉、カーボン粉、ニッケル粉、銅粉、アルミ粉、インジウム粉などを併用しても良いが、図1～3に示したような形状の粒子径が0.1～5μmの1次粒子が3次元状につながって1～20μmの高次構造の2次粒子を形成した銀粉を少なくとも全導電粉量の50%以上、好ましくは70%以上使用することが必要である。

【0008】本発明に使用する導電粉（A）の配合量は、（A）／（（B）＋（C））が60／40～95／5（重量比）であり、好ましくは80／20～90／10である。（A）が（A）／（（B）＋（C））において60／40未満では良好な導電性、耐屈曲性が得られず、95／5を越えると耐屈曲性、密着性、印刷性が低下する。

【0009】本発明に使用する結合剤（B）はその種類に制限はないが、数平均分子量が3,000以上、好ましくは8,000以上であることが必要である。数平均分子量が3,000未満であると良好な耐屈曲性が得られず、また、ペースト粘度が低下して好ましくない。耐コネクター挿抜性、耐コネクターブロッキング性の面からガラス転移点温度は25℃以上、好ましくは45℃以上のものが好ましい。また、結合剤（B）の種類としては、共重合ポリエステル樹脂、ポリエステルウレタン樹脂、ポリエーテルウレタン樹脂、ポリカーボネートウレタン樹脂、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ニトロセルロース、セルロース・アセテート・ブチレート（CAB）、セルロース・アセテート・プロピオネート（CAP）などの変性セルロース類などが挙げられる。このうちPETフィルムを基材として使用の場合は、耐屈曲性と基材に対する密着性の面から、共重合ポリエステル樹脂、ポリエステルウレタン樹脂、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体が特に好ましい。

【0010】本発明に使用する結合剤（B）は必要に応じて硬化剤（C）と組み合わせて使用される。結合剤（B）と硬化剤（C）との配合比は、（B）／（C）（重量比）が100／0～50／50、好ましくは100／0～70／30である。（C）が50を超えると良

好な耐屈曲性、硬化性が得られない。本発明の導電粉

（A）を使用することにより、適切な結合剤を選定すれば硬化剤（C）は配合しなくても良好な耐屈曲性、密着性を得ることができる。硬化剤（C）を配合しない場合（熱可塑タイプ）はより低温速硬化が可能で、従来技術の熱可塑タイプと比較して著しく優れた耐屈曲性が得られる。

【0011】結合剤（B）としてポリウレタン樹脂を使用する場合は公知の方法により、ポリオールと必要に応じて鎖延長剤をイソシアネート化合物と反応させて合成したものを使用できる。ポリウレタン樹脂に使用する分子量500以上のポリオールはポリエーテルポリオール、（メタ）アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオール、ポリブタジエンポリオールなどがあるが、接着性、耐屈曲性、耐久性より芳香族ポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオールまたはポリエステルカーボネートジオールが特に好ましい。鎖延長剤として使用する分子量500未満のポリオールとしてはネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、エチレングリコール、HPN（ネオペンチルグリコールのヒドロキシピバリン酸エステル）、トリメチロールプロパン、グリセリンなどの公知のポリオールが挙げられる。さらにジメチロールプロピオン酸のようなカルボキシル基含有ポリオールなども鎖延長剤として使用できる。

【0012】ポリウレタン樹脂に使用するジイソシアネート化合物は、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどが挙げられる。結合剤（B）としてのポリウレタン樹脂のウレタン基濃度は密着性、耐屈曲性の面から500～4000当量／10⁶gが好ましい。数平均分子量は耐屈曲性およびペースト粘性から8,000～40,000が好ましい。

【0013】本発明の結合剤（B）として共重合ポリエステル樹脂を使用する場合は公知の方法により常圧または減圧下で重縮合して得られたものを使用できる。共重合ポリエステルは飽和ポリエステルが好ましい。また、ポリエステル樹脂を重合後、180～230℃でε-カプロラクトンなどの環状エステルを後付加（開環付加）してブロック化したり、無水トリメリット酸、無水フタル酸などの酸無水物を後付加して酸価を付与してもよい。ポリエステルに共重合するジカルボン酸は、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、アゼライン酸などの脂肪族ジカルボン酸、炭素数12～28の2塩基酸、1,4-シクロヘキサン

10

20

30

40

50

ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、2-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ジカルボキシ水素添加ビスフェノールA、ジカルボキシ水素添加ビスフェノールS、ダイマー酸、水素添加ダイマー酸、水素添加ナフタレンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸が挙げられる。また、発明の内容を損なわない範囲で、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの多価のカルボン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸、さらに、5-スルホイソフタル酸ナトリウム塩などのスルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸を併用してもよい。

【0014】本発明の結合剤(B)として使用されるポリエステルに用いられるアルキレングリコールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチルー1, 5-ペンタンジオール、2-メチルー1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチルー1, 3-プロパンジオール、2-ブチルー2-エチルー1, 3-プロパンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、ダイマージオールなどが挙げられる。また、発明の内容を損なわない範囲でトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ポリグリセリンなどの多価ポリオールを併用してもよい。このうち、耐久性の面より、酸成分は芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、炭素数10以上の脂肪族ジカルボン酸の組み合わせが好ましく、グリコール成分はネオペンチルグリコール、炭素数5~10の長鎖脂肪族ジオールが特に好ましい。

【0015】本発明の結合剤(B)として使用される塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体は公知の市販品を使用することができる。ポリマー中の塩化ビニルの含有量は85~95%のものが好ましい。また、塩化ビニル、酢酸ビニル以外のモノマーとして、マレイン酸、ビニルアルコールなどを少量共重合して極性基を導入してもよい。マレイン酸によりカルボキシル基を導入すると金属に対する密着性が向上し、ビニルアルコールにより水酸基を導入するとイソシアネート化合物を硬化剤として使用できる。

【0016】本発明の結合剤(B)として公知のエポキシ樹脂、フェノール樹脂を使用してもよい。耐屈曲性の面からこれらの樹脂は単独ではなく、前述したポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂などと併用することが好ましい。エポキシ樹脂またはフェノール樹脂を適量配合することにより、密着性を向上することができる。

【0017】本発明に使用する結合剤(B)に反応し得る硬化剤(C)は、種類は限定しないが接着性、耐屈曲性、硬化性などからイソシアネート化合物が特に好ましい。さらに、これらのイソシアネート化合物はブロック化して使用することが貯蔵安定性から好ましい。イソシアネート化合物以外の硬化剤としては、メチル化メラミン、ブチル化メラミン、ベンゾグアナミン、尿素樹脂などのアミノ樹脂、酸無水物、イミダゾール類、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの公知の化合物が挙げられる。

【0018】イソシアネート化合物としては、芳香族、脂肪族のジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネートがあり、低分子化合物、高分子化合物のいずれでもよい。例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートあるいはこれらのイソシアネート化合物の3量体、及びこれらのイソシアネート化合物の過剰量と、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の低分子活性水素化合物または各種ポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類の高分子活性水素化合物などと反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物が挙げられる。

【0019】ブロックイソシアネート化剤としては、例えばフェノール、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロロフェノールなどのフェノール類、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、エチレンクロルヒドリン、1, 3-ジクロロ-2-プロパノールなどのハロゲン置換アルコール類、t-ブタノール、t-ペンタノールなどの第二級アルコール類、ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタム、β-プロピロラクタムなどのラクタム類が挙げられ、その他にも芳香族アミン類、イミド類、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エチルエステルなどの活性メチレン化合物、メルカプタン類、イミン類、イミダゾール類、尿素類、ジアリール化合物類、重亜硫酸ソーダ等も挙げられる。このうち、硬化性よりオキシム類、イミダゾール類、アミン類がとくに好ましい。これらの架橋剤には、その種類に応じて選択された公知の触媒あるいは促進剤を併用することもできる。

【0020】本発明に使用される溶剤(D)はその種類

10

20

30

40

50

に制限はなく、エステル系、ケトン系、エーテルエステル系、塩素系、アルコール系、エーテル系、炭化水素系などが挙げられる。このうち、スクリーン印刷する場合はエチルカルビトールアセテート、ブチルセロソルブアセテート、イソホロン、シクロヘキサノン、γ-ブチロラクトンなどの高沸点溶剤が好ましい。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて説明する。実施例中、単に部とあるものは重量部を示す。また、各測定項目は以下の方法に従った。

1. 還元粘度、 η_{sp}/c (dl/g)

サンプル樹脂をフェノール/テトラクロロエタン (60/40 重量比) 混合溶媒に 0.400g/100ml の濃度で溶解し、オストワルト粘度計を用いて、30℃で測定した。

【0022】2. 分子量

GPCによりポリスチレン換算の数平均分子量を測定した。

3. ガラス転移点温度 (T_g)

示差走査熱量計 (DSC) を用いて、20℃/分の昇温速度で測定した。サンプルは試料 5mg をアルミニウム押え蓋型容器に入れ、クリンプした。

【0023】4. 酸価

試料 0.2g を精秤し 20ml のクロロホルムに溶解した。ついで、0.01N の水酸化カリウム (エタノール溶液) で滴定して求めた。指示薬には、フェノールフタレイン溶液を用いた。

【0024】5. 比抵抗

150℃で30分間加熱硬化した導電性ペーストの比抵抗を4深針抵抗測定器を用いて測定した。

【0025】6. 耐屈曲性

導電性ペーストを100μmのアニール処理PETフィルムに乾燥後の膜厚が8~10μmになるようにスクリーン印刷し、150℃で30分乾燥、硬化してテストピースを作成した。これをMIT耐屈曲性試験機でR=2mm、荷重=500gの条件で1000回屈曲試験を行った。耐屈曲性は次式により試験前後の回路抵抗の変化量で評価した。

耐屈曲性 (Ω) = 初期の回路抵抗 (Ω) - 試験後の回路抵抗 (Ω)

【0026】7. 耐コネクタ挿抜性

6と同様に作成したテストピースの裏面に125μmの補強フィルムを粘着したものにコネクタを10回挿抜を繰り返し、導電ペースト塗膜の剥がれの程度で評価した。

○: 剥がれなし

△: わずかに剥離する

×: 剥離する

【0027】8. 耐コネクタブロッキング性

6と同様に作成したテストピースの裏面に125μmの

補強フィルムを粘着したものにコネクタを装着し、60℃、95%RHの条件下で100時間放置し、コネクタから抜き取り導電ペースト塗膜の穴あきの程度で評価した。

○: 穴あきなし

△: わずかに穴あきあり

×: 穴あきあり

【0028】9. ファインパターン印刷性

線幅150μm、線間150μmのテストパターンを400メッシュのステンレススクリーンを用いてスクリーン印刷した。印刷硬化後の線幅の太り幅 (左右の合計) で評価した。

○: 太り幅30μm以下

△: 太り幅30~60μm

×: 太り幅60μm以上

【0029】合成例. 1 (ポリエステル樹脂I)

グリビュー精留塔を具備した四口フラスコにジメチルテレフタル酸101部、ジメチルイソフタル酸35部、エチレングリコール93部、ネオペンチルグリコール73部、テトラブチルチタネート0.068部を仕込み、180℃、3時間エステル交換を行なった。ついで、セバシン酸61部を仕込み、さらにエステル化反応を行なった。次に、1mmHg以下まで徐々に減圧し、240℃、1時間重合した。得られた共重合ポリエステルの組成は、テレフタル酸/イソフタル酸/セバシン酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール=52/18/30//55/45 (モル比) で還元粘度0.64dl/g、数平均分子量22,000、酸価1.5mg KOH/g、T_g=7℃であった。

【0030】合成例. 2 (ポリエステル樹脂II)

合成例. 1と同様に合成した。得られた共重合ポリエステルの組成は、テレフタル酸/イソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール=50/50//51/49 (モル比) で還元粘度0.55dl/g、数平均分子量21,000、酸価1.5mg KOH/g、T_g=67℃であった。

【0031】銀粉A-1の調整

濃度37%の硝酸銀水溶液275部と濃度18%の水酸化ナトリウム水溶液220部とを40~50℃で攪拌下で反応させ、反応終了後に蒸留水70部を添加した。ついで、これに濃度23%のホルマリン水溶液60部を加え、30~40℃で反応させた。反応終了後のpHは8であった。得られた銀粉を濾過し、水洗、脱水を繰り返した後、メタノールで置換した上で濾過し、80℃で24時間減圧乾燥した。得られた銀粉は図1~3に示す形状を有し、1次粒子の平均粒子径は走査型電子顕微鏡写真より0.5μmであり、2次粒子の平均粒子径は光散乱法により測定したところ11μm、比表面積1.62m²/gであった。

【0032】銀粉A-2の調整

市販のフレーク状銀粉（福田金属箔粉工業（株）製）をそのまま用いた。光散乱法による平均粒子径は $4.5\mu\text{m}$ 、比表面積 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0033】銀粉A-3の調整

市販のフレーク状銀粉（福田金属箔粉工業（株）製）をそのまま用いた。光散乱法による平均粒子径は $4.5\mu\text{m}$ 、比表面積 $0.65\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0034】実施例 1

銀粉A-1、85部、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体VAGH（ユニオンカーバイト（株）製）の γ -ブチロ
10 ラクトン溶液11.3固形部、ブロックイソシアネート化合物C-1（ヘキサメチレンジイソシアネート、イソシアヌレートアダクトのメチルエチルケトオキシムブロック体、固形分80%）3.7固形部、分散剤0.2固

形部を配合し、充分ブレミックスした後、チルド3本ロール混練り機で、3回通して分散した。得られた銀ペーストは比抵抗 $1.5\times 10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$ と低抵抗であり、耐屈曲性はMIT耐屈曲試験1000回後の抵抗増加が $+10\Omega$ で非常に良好であった。ファインパターンの印刷性は太り幅 $25\mu\text{m}$ で良好であった。また、耐コネクタ挿抜性、耐コネクタブロッキング性も良好であった。

【0035】実施例1と同様に実施例2～6の導電性ペーストを作成、評価した。結果を表1に示す。

【0036】実施例1と同様に比較例1～5の導線性ペーストを作成評価した。結果を表2に示す。

【0037】

【表1】

		1	2	3	4	5	6
配 合	導電粉 (A)	A-1 ¹⁾	A-1	A-1/ A-2 ²⁾	A-1	A-1	A-1
	重量部	85	85	70/15	80	89	89
	結合剤 (B)	VAGH ³⁾	VAGH/ホリ エステル (I)	VYHH ⁴⁾	⁶⁾ UR-1400	ホリエステル (I)	ホリエステル (II)
	固形部	11.3	9.0/2.3	15.0	17.0	9.4	9.4
	硬化剤 (C)	C-1 ⁶⁾	C-1	なし	C-2 ⁷⁾	C-2	C-1
	固形部	3.7	3.7		3.0	1.6	1.6
	分散剤 (固形部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	溶剤 (D)	γ-ブチロラクトン	γ-ブチロラクトン	γ-ブチロラクトン	酢酸エチル カルビトール	酢酸エチル カルビトール	酢酸エチル カルビトール
	(A)/(B)+(C)	85/15	85/15	85/15	80/20	89/11	89/11
	(B)/(C)	75/25	75/25	100/0	85/15	85/15	85/15
塗 膜 物 性	(B)のT _g (°C)	69	69	72	83	7	67
	数平均分子量	44,000	41,000	42,000	41,000	22,000	21,000
	耐屈曲性 (Ω)	+10	+11	+20	+10	+18	+8
	耐コネクター挿抜性	○	○	○	○	○	○
	耐コネクターブロッキング性	○	○	○	○	△	○
	比抵抗 (×10 ⁻⁶ Ω・cm)	1.5	1.3	1.0	8.5	1.1	1.0
	印刷性	○	○	○	○	○	○

- 1) 高次構造銀粉 (比表面積 1.62 m²/g、形状を図-1に示す)
- 2) フレーク状銀粉 (平均粒子径 4.5 μm、比表面積 0.70 m²/g)
- 3) ビニルアルコールを共重合した塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体
(ユニオンカーバイド (株) 製)
- 4) 塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体 (ユニオンカーバイド (株) 製)
- 5) ポリエステルウレタン樹脂 (東洋紡績 (株) 製) の溶剤を酢酸エチルカルビトールに置換したもの
- 6) ブロックイソシアネート化合物 (ヘキサメチレンジイソシアネート、イソシアヌレートアダクトのメチルエチルケトオキシムブロック体)
- 7) ブロックイソシアネート化合物 (ヘキサメチレンジイソシアネート、ピウレット3量体のメチルエチルケトオキシムブロック体)

【0038】

40 【表2】

		1	2	3	4	5
配 合	導電粉 (A)	A-2	A-2	A-2	A-3 ⁸⁾	A-4 ⁹⁾
	重量部	85	85	89	89	80
	結合剤 (B)	VAGH	VYHH	ポリエステル (I)	ポリエステル (II)	ポリブタジエン R-45HT ¹⁰⁾
	固形部	11.3	15.0	9.4	9.4	10
	硬化剤 (C)	C-1	なし	C-2	C-1	エポック Q-9062 ¹¹⁾
	固形部	3.7		1.6	1.6	10
	分散剤 (固形部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
溶剤 (D)		γ-ブチロラクトン	γ-ブチロラクトン	酢酸エチル カルビトール	酢酸エチル カルビトール	酢酸エチル カルビトール
(A)/((B)+(C))		85/15	85/15	89/11	89/11	80/20
(B)/(C)		75/25	100/0	85/15	85/15	50/50
(B)のTg (°C)		69	72	7	67	—
数平均分子量		44,000	42,000	22,000	21,000	—
塗 膜 物 性	耐屈曲性 (Ω)	+97	+130	+125	—	断線
	耐コネクタ挿抜性	○	△	△	—	×
	耐コネクタブロッキング性	△	×	×	—	×
	比抵抗 ($\times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$)	25.0	28.0	7.5	1000以上	55.0
	印刷性	×	×	△	△	×

8) 球状銀粉 (平均粒子径 $1.5 \mu\text{m}$ 、比表面積 $1.35 \text{ m}^2/\text{g}$)

9) フレーク状銀粉 (平均粒子径 $4.5 \mu\text{m}$ 、比表面積 $0.65 \text{ m}^2/\text{g}$)

10) 末端水酸基ポリブタジエン (出光石油化学 (株) 製)

11) ポリブタジエン系フェノールブロック化イソシアネートプレポリマー
(出光石油化学 (株) 製)

【0039】

【発明の効果】本発明の導電性ペーストによりファイン
パターンの印刷性が優れ、低抵抗で耐屈曲性を大幅に向
上でき、さらにはコネクタ装着時の良好な耐コネク
タ挿抜性、耐ブロッキング性をも合わせ持つ優れた回路
材料を作成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

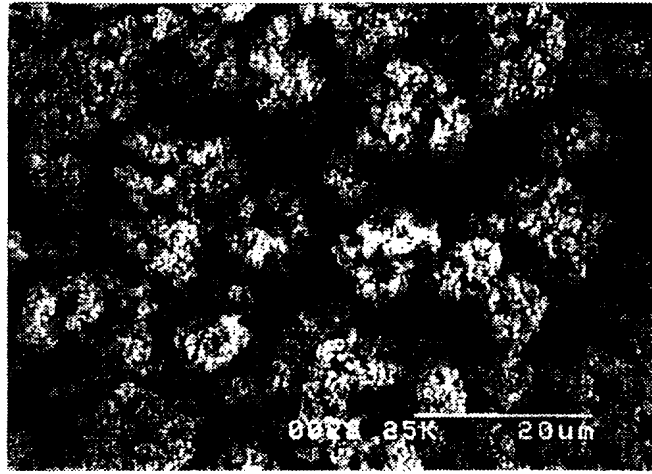
【図1】 本発明で使用する導電粉の主体をなす銀粒子
の倍率1200倍の電子顕微鏡写真である。

【図2】 本発明で使用する導電粉の主体をなす銀粒子
の倍率3200倍の電子顕微鏡写真である。

【図3】 本発明で使用する導電粉の主体をなす銀粒子
の倍率8000倍の電子顕微鏡写真である。

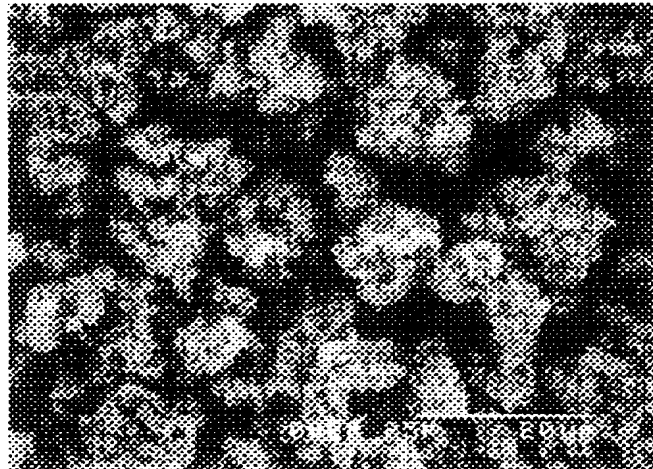
【図1】

x1200



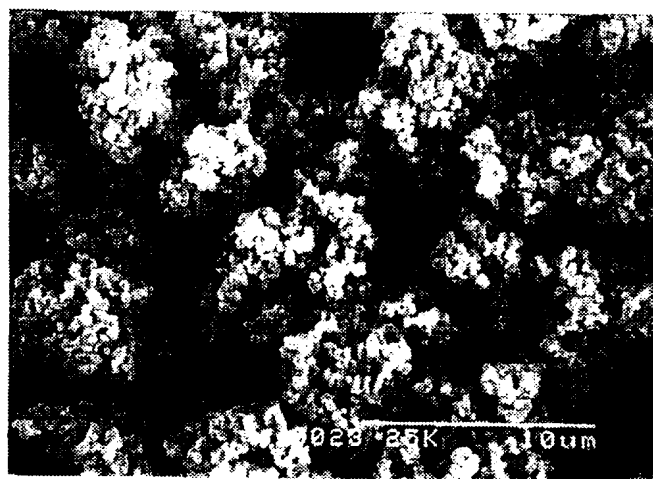
図面代用写真

x1200



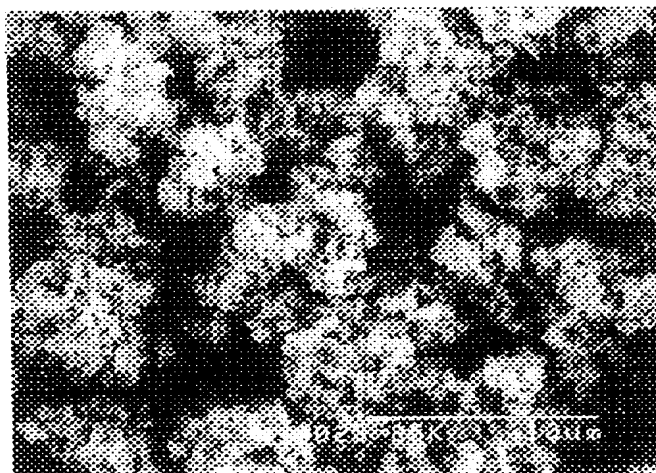
【図2】

x3200



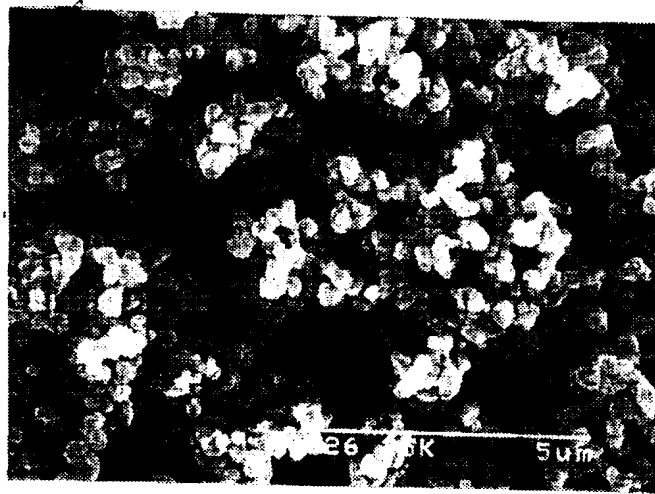
図面代用写真

x3200



【図3】

x8000



図面代用写真

x8000

